

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339552

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 161/12	J E T	8215-4 J		
B 2 9 C 67/12		7310-4 F		
C 0 8 K 5/15	K D E	7242-4 J		
C 0 9 J 109/10	J E E	8218-4 J		

D 0 6 M 15/ 643

審査請求 未請求 請求項の数5(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-152248	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)6月11日	(72)発明者	有田 義広 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72)発明者	川村 清 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72)発明者	金井田 健太 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 松本 武彦

(54)【発明の名称】 繊維用接着剤組成物およびこれを用いた接着方法

(57)【要約】

【目的】 繊維材料とゴムとの接着処理において高い接着力を与え、優れた耐疲労性を付与する接着剤組成物を提供する。

【構成】 この接着剤組成物は、2-オキサゾリン基を含有する水溶性の重合体が水性媒体に溶解してなっている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-オキサゾリン基を含有する水溶性の重合体が水性媒体に溶解してなる繊維用接着剤組成物。

【請求項2】 レゾルシンとホルムアルデヒドとをアルカリの存在下において反応させて得られるアルカリ初期縮合物、および／または、ゴムラテックスが添加されている請求項1記載の繊維用接着剤組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の繊維用接着剤組成物を繊維材料に付着させて熱処理した後、得られた熱処理物をゴム組成物と接着させる、繊維材料とゴムとの接着方法。

【請求項4】 請求項1または2記載の繊維用接着剤組成物を繊維材料に付着させて熱処理したものに、レゾルシンとホルムアルデヒドとをアルカリの存在下において反応させて得られるアルカリ初期縮合物とゴムラテックスとの混合液を付着させて熱処理した後、得られた熱処理物をゴム組成物と接着させる、繊維材料とゴムとの接着方法。

【請求項5】 レゾルシンとホルムアルデヒドとをアルカリの存在下において反応させて得られるアルカリ初期縮合物とゴムラテックスとの混合液を繊維材料に付着させて熱処理したものに、請求項1または2記載の繊維用接着剤組成物を付着させて熱処理した後、得られた熱処理物をゴム組成物と接着させる、繊維材料とゴムとの接着方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、自動車タイヤ、ベルト等に用いられるゴムの補強用材料としてのポリエステル繊維、ナイロン繊維、炭素繊維、アラミド繊維またはスチール繊維等の繊維材料とゴムを接着させるための接着剤組成物、および、この接着剤組成物を用いた接着方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 これまで補強繊維とゴムとの接着性を改良する方法に関しては、従来から多くの方法が提案されている。その代表例としては、ナイロンやレイヨンとゴムの接着に用いられているレゾルシンとホルマリンのアルカリ初期縮合物とゴムラテックスの混合液、すなわちRFL液にp-クロルフェノールとレゾルシンとホルマリンの反応物で収着型接着剤としてよく知られているバルカボンドE（バルナックス社製商品名）を添加してなる接着剤組成物で処理する方法が知られている。

【0003】 また、特公平1-14956号公報には、上記の成分にさらにレゾルシンと一塩化イオウ及びホルムアルデヒドとを酸性下にて反応させて得られる反応物を添加する方法が、特公昭52-17553号公報には、RFL液にN-アルコキシメチルナイロンを添加する方法がそれぞれ開示されている。また、特開昭56-2156号公報、特開昭57-51877号公報、特開

昭57-133041号公報及び特開昭58-60074号公報には、ゴム補強用繊維をRFL液と、ポリエポキシ化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、水溶性ポリウレタン樹脂あるいはエチレン尿素化合物とで処理する方法が開示されている。

【0004】 さらに、特公平2-52649号公報には、ビニルピリジン基含有エラストマー性ラテックスを含む組成物が、特公昭63-44775号公報には、エポキシ基を含有する乳重合体またはビニルピリジン基を含有する乳重合体を含む接着剤が開示されている。また、特公平3-26690号公報には、タイヤコード接着用のオキサゾリン基含有ラテックスが開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これらの先行技術においては、繊維材料とゴムとの接着力が完全に満足できるものではなく、しかも、ゴム製品の強度（ゴムと繊維の接着力及び強力、硬さ）および耐疲労性が劣っているという問題が残る。この発明は、繊維材料とゴムとの接着処理において高い接着力を与え、優れた耐疲労性および強度を付与する接着剤組成物および接着方法を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この発明は、上記課題を解決するために、2-オキサゾリン基を含有する水溶性の重合体が水性媒体に溶解してなる繊維用接着剤組成物を提供する。この発明は、上記課題を解決するために、上記この発明の繊維用接着剤組成物を用いた、下記①～③の、繊維材料とゴムとの接着方法を提供する。

【0007】 ① 上記この発明の繊維用接着剤組成物を繊維材料に付着させて熱処理した後、得られた熱処理物をゴム組成物と接着させる方法。

② 上記この発明の繊維用接着剤組成物を繊維材料に付着させて熱処理したものに、レゾルシンとホルムアルデヒドとをアルカリの存在下において反応させて得られるアルカリ初期縮合物とゴムラテックスとの混合液を付着させて熱処理した後、得られた熱処理物をゴム組成物と接着させる方法。

【0008】 ③ レゾルシンとホルムアルデヒドとをアルカリの存在下において反応させて得られるアルカリ初期縮合物とゴムラテックスとの混合液を繊維材料に付着させて熱処理したものに、上記この発明の繊維用接着剤組成物を付着させて熱処理した後、得られた熱処理物をゴム組成物と接着させる方法。

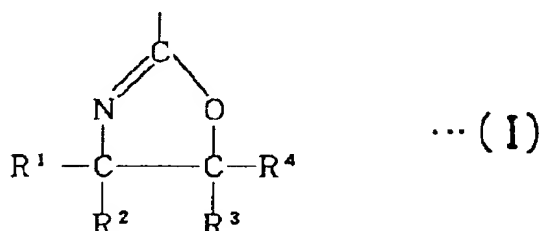
この発明の接着剤組成物には、必要に応じて、レゾルシンとホルムアルデヒドとをアルカリの存在下において反応させて得られるアルカリ初期縮合物、および／または、ゴムラテックスを添加することが可能である。

【0009】 この発明において使用される2-オキサゾリン基を含有する水溶性の重合体（A）〔以下、重合体

(A) と略すことがある] とは、付加重合性オキサゾリン (a) 及び必要に応じて少なくとも1種の他の単量体 (b) を重合してなるものである。2-オキサゾリン基は、下記一般式 (I) で表される1価の有機基である。

【0010】

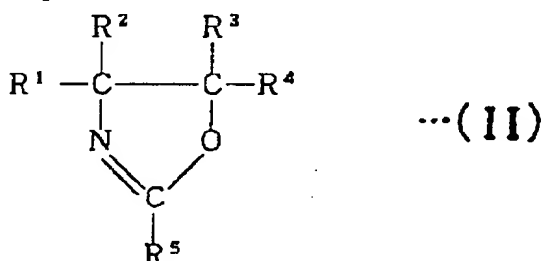
【化1】



【0011】〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、アルキル、アラルキル、フェニルまたは置換フェニルである。〕この発明において付加重合性オキサゾリン (a) とは、一般式 (II)

【0012】

【化2】



【0013】〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、アルキル、アラルキル、フェニルまたは置換フェニルであり、 $\text{R}^5$ は付加重合性不飽和結合を持つ非環状有機基である。〕によって表されるものである。付加重合性オキサゾリン (a) の具体例としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンを挙げることができ、これらの群から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用することができる。中でも、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手し易く好適である。

【0014】付加重合性オキサゾリン (a) の使用量は特に限定されるものではないが、重合体 (A) を得る際に使用する単量体混合物中、5重量%以上であることが好ましい。5重量%未満の量では硬化の程度が不充分であり、耐久性、耐水性等が損なわれる傾向にある。この発明において他の単量体 (b) とは、2-オキサゾリン基と反応しない、付加重合性オキサゾリン (a) と共重合可能な単量体であれば特に制限はなく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、

(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチエングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル及びその塩等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和芳香族単量体類が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【0015】重合体 (A) は、付加重合性オキサゾリン (a) 及び必要に応じて少なくとも1種の他の単量体 (b) を、従来公知の重合法によって水性媒体中で溶液重合を行うことにより製造できる。使用できる水性媒体は、水、または、水と混合可能な有機溶媒と水の混合物であれば特に制限はない。前記有機溶媒は水と混合可能なものであれば特に制限はないが、例示すれば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ターシャリーブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0016】水性媒体中での溶液重合は、たとえば、重合開始剤としてアゾ系、過硫酸塩系またはパーオキサイド系化合物等を用い、窒素ガスを導入しながら、20~150℃の温度で1~24時間加熱攪拌することで行われる。単量体混合物は、初期に一括で反応釜に仕込んでも良いし、滴下などにより逐次導入しても良い。重合開始剤は、初期一括仕込み、滴下その他の逐次添加等の方法で仕込めば良い。

【0017】上記のようにして重合を行うことにより、重合体 (A) が水性媒体に溶解した状態で製造される。重合体 (A) に水溶性を付与するためには、単量体混合物中の親水性単量体の割合が50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。親水性単量体とは、付加重合性オキサゾリン (a) 及び他の単量体 (b) の中の、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチエングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル及びその塩、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0018】この発明の接着剤組成物は、重合体(A)が上記水性媒体に対して溶解してなるものであり、特に濃度に限定はない。この発明の接着剤組成物は、重合体(A)のみでも充分効果が得られるが、重合体(A)に、レゾルシンとホルムアルデヒドとをアルカリの存在下にて反応させて得られるアルカリ初期縮合物(B)（以下、縮合物(B)と略することがある）及びゴムラテックス(C)を併用することにより更に高い接着力が得られる場合がある。

【0019】ここで使用されるレゾルシンとホルムアルデヒドとをアルカリの存在下にて反応させて得られるアルカリ初期縮合物(B)とゴムラテックス(C)との混合液は、レイヨンやナイロンに通常用いられているRFL液と本質的に同一のものである。縮合物(B)は、たとえば、レゾルシン1.0モルに対してホルムアルデヒドを0.8ないし2.0モルの割合で、アルカリの存在下pH8.0以上で反応させることによって得られるものである。ゴムラテックス(C)としては、天然ゴム、あるいはスチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンーアクリル酸共重合体、ビニルピリジーンスチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリクロロブレン、ポリブタジエン、ポリイソブレンのような合成ゴムからなるゴムラテックスを使用することができる。

【0020】この発明において、重合体(A)に縮合物(B)とゴムラテックス(C)を併用する場合は、重合体(A)が1重量部に対して縮合物(B)とゴムラテックス(C)（固形分換算）の合計量が50重量部以下の割合が好ましく、より好ましくは20重量部以下の割合である。50重量部より多いと耐疲労性が劣る傾向がある。また、縮合物(B)とゴムラテックス(C)の配合割合は、縮合物(B)が1重量部に対してゴムラテックス(C)が0.2ないし10重量部の割合が好ましく、より好ましくは0.5ないし8重量部が適当である。

【0021】この発明の接着剤組成物が適用される繊維材料は、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、炭素繊維、アラミド繊維またはスチール繊維等である。この発明の接着剤組成物が適用されるゴムは、アクリルゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジーンスチレンゴム等である。

【0022】この発明の接着剤組成物は、一浴型処理法及び二浴型処理法のいずれも適用できる。一浴型処理法の場合は、重合体(A)単独、あるいは重合体(A)、縮合物(B)及びゴムラテックス(C)を混合して有効成分として5ないし30%の組成物となし、これをディッピング、スプレー等の方法により繊維材料に付着させ熱処理し、ゴム組成物（たとえば、ゴムに加硫剤、着色剤、安定剤等のうちの1または2以上を配合した、加硫前のゴム）との密着加硫を行い、各種タイヤ、ベルト等

のゴム製品とする。二浴型処理法の場合は、繊維材料を第一浴で処理し熱処理した後、第二浴で処理し、以降は一浴型処理法と同様にしてゴム製品とする。第一浴と第二浴との組み合わせは種々考えられるが、例示すれば、①第一浴：重合体(A)、第二浴：縮合物(B)とゴムラテックス(C)、②第一浴：重合体(A)と縮合物(B)、第二浴：縮合物(B)とゴムラテックス(C)、③第一浴：重合体(A)とゴムラテックス(C)、第二浴：縮合物(B)とゴムラテックス(C)、④第一浴：重合体(A)と縮合物(B)とゴムラテックス(C)、第二浴：縮合物(B)とゴムラテックス(C)、⑤第一浴：縮合物(B)とゴムラテックス(C)、第二浴：重合体(A)と縮合物(B)とゴムラテックス(C)等が挙げられる。これら一浴型または二浴型処理方法の中で、一浴型処理法または二浴型処理法の①②③が特に好ましい。熱処理は、一浴型の処理浴も、二浴型の第一浴も第二浴も、通常80℃ないし300℃で数秒ないし10分行うのが好ましい。

#### 【0023】

【作用】この発明の接着剤組成物は、2-オキサゾリン基を含有する水溶性の重合体(A)を含むため、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、炭素繊維、アラミド繊維またはスチール繊維等の繊維材料とゴムとの接着処理において高い接着力を与え、優れた耐疲労性を付与することができる。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、以下では、特にことわりのない限り、「%」は「重量%」、「部」は「重量部」を示す。なお、実施例においてプライ間剥離力とは繊維材料とゴムとの接着性を示すもので、2プライの処理コードを90度の角度を成す様にしてクロスプライ（コード密度27endo/25cm）として自動車タイヤ用カーカス配合ゴム中に埋め込み、160℃で20分間プレスにより加硫した後、両プライを200mm/分の引張り速度で剥離させるに要する力をkg/3cmで表したものである。

【0025】また、ゴム付着率も繊維材料に対するゴムの接着性を示す尺度で、上記のプライ間剥離力測定の際に、ゴムから剥離されたコードを肉眼で観察し、コード表面の中ゴムが付着している部分を百分率（コード全体にゴムが付着している場合が100%、全く付着していない場合が0%である）で表したものである。コードの曲げ強さは、ガーレー式で測定したもので、測定値が大きいほど硬いことを示す。更に強力保持率は耐疲労度を表す尺度で、グッドリッチ式疲労試験機によりコードに回転ディスク盤間で、設定6%（変形の%）、圧縮18%（変形の%）の繰り返し疲労を350万回与えた後、強力がいくら残存しているかを百分率〔（疲労試験後の強力/初期の強力）×100（%）〕で表したものであ

る。

【0026】－製造例1（重合体（A）の製造例）－  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管及び温度計を備えたフ  
ラスコに、脱イオン水1350部、過硫酸ソーダ5部、  
2-イソプロペニル-2-オキサゾリン120部及びア  
クリル酸エチル30部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを  
流しながら50℃に加熱した。フラスコ内の温度を50  
±1℃に保ち、10時間攪拌を続けて反応を完結させた  
後冷却し、不揮発分10.2%の2-オキサゾリン基含  
有重合体水溶液（1）を得た。この重合体の数平均分子  
量は約2万であった。

【0027】－製造例2（重合体（A）の製造例）－  
製造例1と同様のフラスコに、脱イオン水1350部、  
過硫酸ソーダ5部、2-イソプロペニル-2-オキサ  
ゾリン150部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを流しな  
がら50℃に加熱した。フラスコ内の温度を50±1℃に  
保ち、10時間攪拌を続けて反応を完結させた後冷却  
し、不揮発分10.2%の2-オキサゾリン基含有重  
合体水溶液（2）を得た。この重合体の数平均分子量は約  
2万であった。

【0028】上記製造例1, 2で生成した水溶性重合体  
に2-オキサゾリン基が存在していることは赤外吸収ス  
ペクトル測定で確認した。この測定には、日本バイオ  
ラッド・ラボラトリーズ株式会社製のフーリエ変換赤外  
分光光度計（FT-IR）FTS-45を使用し、重合  
体溶液をIR用硫化亜鉛窓に塗布し、室温で真空乾燥し  
たものをサンプルとして使用した。2-オキサゾリン基  
中の炭素-窒素二重結合の吸収は波数1655～165  
7カイザー（cm<sup>-1</sup>）に強くあらわれるので、その波数域  
での吸収を調べた。

【0029】－製造例3（比較用の重合体の製造例）－  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロー  
トを備えたフラスコに、脱イオン水782.4部及びハ  
イテノールN-08（第一工業製薬株式会社製のポリオ  
キシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム  
塩）15%水溶液128部を仕込み、適量の28%アン  
モニア水でpH9.0に調整し、ゆるやかに窒素ガスを  
流しながら70℃に加熱した。そこへ過硫酸カリウムの  
5%水溶液64部を注入し、続いて予め調整しておいた  
アクリル酸ブチル288部、スチレン288部及び2-  
イソプロペニル-2-オキサゾリン64部からなる単  
体混合物を3時間にわたって滴下した。反応中は窒素ガ  
スを吹き込み続け、フラスコ内の温度を70±1℃に保\*

\* った。滴下終了後も2時間同じ温度に保った後、内温を  
80℃に昇温させて1時間攪拌を続けて反応を完結させ  
た。その後冷却し、不揮発分39.8%、pH8.0の  
2-オキサゾリン基含有重合体水性分散液（3）を得  
た。

【0030】－製造例4（縮合物（B）とゴムラテック  
ス（C）の混合液の製造例）－

レゾルシン22部、37%ホルマリン31部、28%ア  
ンモニア水31部及び水500部を25℃で3時間攪拌  
しつつ反応させ、これにニッポール2518FS（日本  
ゼオン株式会社製、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジ  
エン共重合体の40%水乳化物）418部を混合し、2  
8℃で48時間ゆっくりと攪拌し、縮合物（B）とゴム  
ラテックス（C）の混合液を得た。

【0031】－実施例1～6及び比較例1～5－

表1に示した配合に従って処理浴を調製した。実施例1  
～2は、一浴型処理法で処理剤が重合体（A）単独の場  
合、実施例3～4は、一浴型処理法で処理剤が重合体  
（A）、縮合物（B）及びゴムラテックス（C）の混合  
物の場合、実施例5～6は、二浴型処理法で、第一浴が  
重合体（A）、第二浴が縮合物（B）とゴムラテックス  
（C）の混合物の場合である。それぞれに対応する比較  
例として、比較例1は未処理の場合、比較例2は、比較  
用の2-オキサゾリン基含有重合体水性分散液単独で処  
理する場合、比較例3は、縮合物（B）及びゴムラテッ  
クス（C）の混合物で処理する場合、比較例4は、一浴  
型処理法で処理剤が比較用の2-オキサゾリン基含有水  
性分散液、縮合物（B）及びゴムラテックス（C）の混  
合物の場合、比較例5は、二浴型処理法で、第一浴が比  
較用の2-オキサゾリン基含有水性分散液、第二浴が縮  
合物（B）とゴムラテックス（C）の混合物の場合であ  
る。

【0032】1500デニール／2プライ、上撚40回  
／10cm、下撚40回／10cmのポリエチレンテレフタ  
レート繊維から成るコードを処理浴中に浸漬した後、1  
20℃で2分間乾燥し、さらに250℃で1分間熱処理  
を行った。二浴型処理法の場合は第二浴についても同様  
の処理を行った。得られた処理コードについてプライ間  
剥離力、ゴム付着率、コード強力、コード曲げ強さ及び  
疲労後の強力保持率を測定した。その結果を表1に示し  
た。

【0033】

【表1】

処理方法	配 合 ( 部 )						性 能					
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
製造例1の重合体水溶液 (1)	一浴型 100	一浴型 -	一浴型 20	一浴型 -	二浴型 100 (第一浴)	二浴型 -	未処理 -	一浴型 -	一浴型 -	一浴型 -	二浴型 -	
製造例2の重合体水溶液 (2)	-	100	-	20	-	100 (第一浴)	-	-	-	-	-	
製造例3の重合体水性分散液 (3) を水で4倍希釈したもの	-	-	-	-	-	-	-	100	-	20	100 (第一浴)	
製造例4の結合物 (B) と ゴムラテックス (C) の混合液	-	-	80	80	100 (第二浴)	100 (第二浴)	-	-	100	80	100 (第二浴)	
ブライ間剥離力 (kg/3cm)	35	37	26	28	30	33	20	23	21	21	22	
ゴム付着率 (%)	80	80	60	70	60	70	10	40	20	30	30	
コード強力 (kg)	22.9	23.1	22.5	22.5	22.7	22.9	20.1	21.7	20.9	21.4	21.5	
ガーレー式硬さ (mg)	1400	1400	1300	1300	1300	1400	600	1000	800	1000	1000	
疲労後強力保持率 (%)	94	95	91	92	91	93	82	88	86	87	87	

【0034】表1にみるように、この発明の接着剤組成物は繊維とゴムとの接着力に優れ、ゴムに優れた強度及び耐疲労性を与えることができる。

#### 【0035】

【発明の効果】この発明の接着剤組成物は、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、炭素繊維、アラミド繊維またはスチール繊維等の繊維材料とゴムとの接着処理において\*

\*高い接着力を与え、優れた耐疲労性を付与することができる。従って、自動車タイヤ、ベルト等に用いられるゴムの補強用繊維材料用の接着剤として有用である。

【0036】この発明の接着方法によれば、繊維材料とゴムとの接着処理において、上記この発明の接着剤組成物の性能が充分に発揮される。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年11月6日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0014】付加重合性オキサゾリン（a）の使用量は特に限定されるものではないが、重合体（A）を得る際に使用する単量体混合物中、5重量%以上であることが好ましい。5重量%未満の量では硬化の程度が不十分であり、耐久性、耐水性等が損なわれる傾向にある。この発明において他の単量体（b）とは、2-オキサゾリン基と反応しない、付加重合性オキサゾリン（a）と共重合可能な単量体であれば特に制限はなく、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル及びその塩等の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸アンモニウム等の（メタ）アクリル酸塩類；（メタ）アクリロニトリルの不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エ

チルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和芳香族単量体類等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0017】上記のようにして重合を行うことにより、重合体（A）が水性媒体に溶解した状態で製造される。重合体（A）に水溶性を付与するためには、単量体混合物中の親水性単量体の割合が50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。親水性単量体とは、付加重合性オキサゾリン（a）及び他の単量体（b）の中の、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル及びその塩、（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸アンモニウム、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/643

// B 2 9 K 21:00

B 2 9 L 29:00

30:00

4F

4F